

УДК 678+532.64+621.792

В. В. НЕФЕДОВ, Н. М. ЗАЙЧЕНКО

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

**ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНОСТИ ВТОРИЧНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ШЛАКА ТЭС**

Аннотация. Исследована совместимость компонентов полимерного композиционного материала, в качестве которых использованы вторичный полиэтилентерефталат (ВПЭТФ), полученный путем переработки ПЭТФ-тары, а также шлак тепловых электростанций. Определены энергетические характеристики поверхности с помощью методики смачивания поверхности исследуемых материалов тестовыми жидкостями и нахождения краевых углов смачивания по методу лежащей капли. С помощью графического метода, основанного на уравнении ван Осса-Чодери-Гуда, определены составляющие свободной поверхностной энергии (СПЭ): Лифшица – ван-дер-Ваальса – кислотный и основной параметры. Выполнен расчет термодинамической работы адгезии между вышеуказанными материалами.

Ключевые слова: полимерный композиционный материал, адгезия, кислотно-основное взаимодействие, угол смачивания, свободная поверхностная энергия, теория ван Осса-Чодери-Гуда.

Решающую роль в обеспечении прочностных характеристик дисперсно-наполненных полимерных композиционных материалов (ПКМ) играет адгезионное взаимодействие между наполнителем и полимерным связующим. Известно, что на образование межфазных связей влияют кислотно-основное взаимодействия [1]. Согласно современным представлениям наиболее сильное межфазное взаимодействие достигается тогда, когда один из материалов обладает кислотными свойствами, а другой – основными [2]. Соответственно, если обе фазы имеют исключительно основные либо кислотные группы или обе нейтральны, то кислотно-основные взаимодействия отсутствуют. Поэтому первоочередной задачей для достижения высокой адгезии является определение кислотных и основных характеристик поверхности наполнителя и связующего.

В качестве объекта исследования использована ранее опубликованная разработка [3]. Предлагаемое технологическое решение заключается в использовании вторичного полиэтилентерефталата в качестве связующего и золошлаковых отходов ТЭС в качестве наполнителя для производства строительных композиционных материалов.

Для изучения взаимодействия между вышеуказанными компонентами ПКМ был использован метод оценки энергетических характеристик материалов с помощью смачивания тестовыми жидкостями. В основе данного метода положены выражения для определения термодинамической работы адгезии (W_a).

По Оуэнсу и Вэндту [4] термодинамическая работа адгезии равна:

$$W_a = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^{AB} \gamma_L^{AB}} \right) \quad (1)$$

где $\gamma_s^{LW}, \gamma_L^{LW}$ – составляющая Лифшица – ван-дер-Ваальса для исследуемой поверхности тестовой жидкости соответственно;
 $\gamma_s^{AB}, \gamma_L^{AB}$ – кислотно-основная составляющая СПЭ.

Согласно Оосу с коллегами [5, 6] кислотно-основная составляющая СПЭ (γ^{AB}) разделяется на кислотный (γ^+) и основной параметры (γ^-):

$$\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} . \quad (2)$$

Вышеуказанными авторами был разработан получивший широкое распространение метод ван Осса-Чодери-Гуда (вОЧГ) [5, 6]:

$$W_a = \gamma_L (\cos \theta + 1) = 2\left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+}\right). \quad (3)$$

Для использования данного выражения необходимо знать составляющие СПЭ для тестовых жидкостей ($\gamma_L, \gamma_L^{LW}, \gamma_L^+, \gamma_L^-$) и косинус краевого угла смачивания тестовой жидкостью исследуемой твердой поверхности ($\cos \theta$).

Краевой угол смачивания поверхности образцов тестовыми жидкостями был определён по методу лежащей капли [7]. Набор тестовых жидкостей включал в себя дистиллированную воду, глицерин, анилин, фенол, формамид, этиленгликоль, диметилсульфоксид. Данные жидкости часто используются в отмеченных выше методиках [4–9] и имеют известные значения составляющих СПЭ [8], которые приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Составляющие СПЭ тестовых жидкостей [8]

Тестовая жидкость	γ_s^{LW} , мДж/м ²	γ_s^{AB} , мДж/м ²	γ_s^+ , мДж/м ²	γ_s^- , мДж/м ²	γ_s , мДж/м ²
Дистиллированная вода	22	50,2	28,3	22,2	72,2
Глицерин	33,9	29,8	32,7	6,8	63,7
Анилин	41,2	2	0,2	5,7	43,2
Водный раствор фенола (88 %)	37,8	2,6	6,4	0,3	40,4
Формамид	31,8	25,7	5,2	32,4	57,5
Этиленгликоль	29	19	12,1	7,5	48
Диметилсульфоксид	34,9	8,7	2,1	9,1	43,6

В качестве образцов были использованы пластины, вырезанные из ПЭТ тары, и крупные зерна шлака ТЭС (15–20 мм) с отполированной поверхностью. Образцы были предварительно высушены в сушильном шкафу для устранения влияния влаги на энергетические характеристики поверхности. Далее на испытываемую поверхность наносились с помощью шприца тестовые жидкости (5–10 капель каждой). С помощью цифровой камеры в режиме макросъёмки были сделаны снимки капель (рис. 1). Измерение геометрических характеристик капель, необходимых для расчета косинусов краевых углов смачивания (рис. 2) на полученных снимках, проводилось попиксельно с помощью графического редактора Adobe Photoshop.

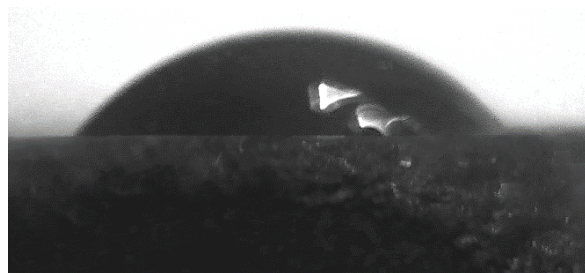


Рисунок 1 – Фотография профиля капли этиленгликоля на поверхности шлака ТЭС.

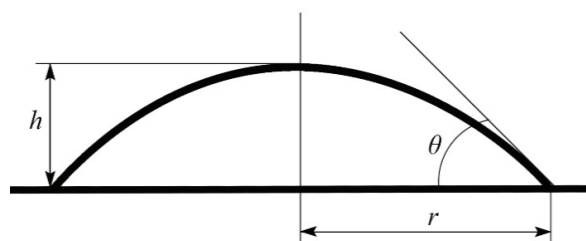


Рисунок 2 – Геометрические характеристики капли: h – высота; r – радиус; θ – краевой угол смачивания.

Косинусы краевых углов смачивания были рассчитаны по формуле [7]:

$$\cos \theta = \frac{r^2 - h^2}{r^2 + h^2}, \quad (4)$$

где r – наибольший радиус капли;
 h – высота капли.

Для определения составляющей Лифшица – ван-дер-Ваальса, кислотных и основных параметров СПЭ использовался метод, разработанный Н. В. Соковой с коллегами [9]. Это графический метод, основанный на многомерной аппроксимации. В данном методе уравнение (3) приводится к уравнению плоскости имеющему вид $z = Ax + By + C$:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^-}} = \frac{\sqrt{\gamma_L^{LW}}}{\sqrt{\gamma_L^-}} \sqrt{\gamma_s^{LW}} + \frac{\sqrt{\gamma_L^+}}{\sqrt{\gamma_L^-}} \sqrt{\gamma_s^-} + \sqrt{\gamma_s^+}. \quad (5)$$

Для расчета необходимы значения параметров СПЭ тестовых жидкостей (табл. 2) и экспериментально определенные значения косинусов краевых углов смачивания поверхности исследуемых материалов этими жидкостями ($\cos \theta$). Далее с использованием многомерной аппроксимации строится

плоскость в координатах $\left(\frac{\sqrt{\gamma_L^{LW}}}{\sqrt{\gamma_L^-}}, \frac{\sqrt{\gamma_L^+}}{\sqrt{\gamma_L^-}}, \frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^-}} \right)$. Вычисление коэффициентов А, В и С для уравнения

плоскости производилось с помощью программного обеспечения StatSoft STATISTICA. По данной методике коэффициент А равен значению корня компонента Лифшица – ван-дер-Ваальса СПЭ ($\sqrt{\gamma_s^{LW}}$); коэффициент В – значению корня основного параметра ($\sqrt{\gamma_s^-}$); коэффициент С – значению корня кислотного параметра ($\sqrt{\gamma_s^+}$). Полученные графики и уравнения представлены на рисунках 3 и 4.

Таблица 2 – Составляющие СПЭ исследуемых материалов

Исследуемый материал	γ_s^{LW} , мДж/м ²	γ_s^+ , мДж/м ²	γ_s^- , мДж/м ²	γ_s^{AB} , мДж/м ²	γ_s , мДж/м ²
ВПЭТФ	32,8	7,2	2,1	7,8	40,6
Шлак ТЭС	33,8	3,2	1,8	4,8	38,6

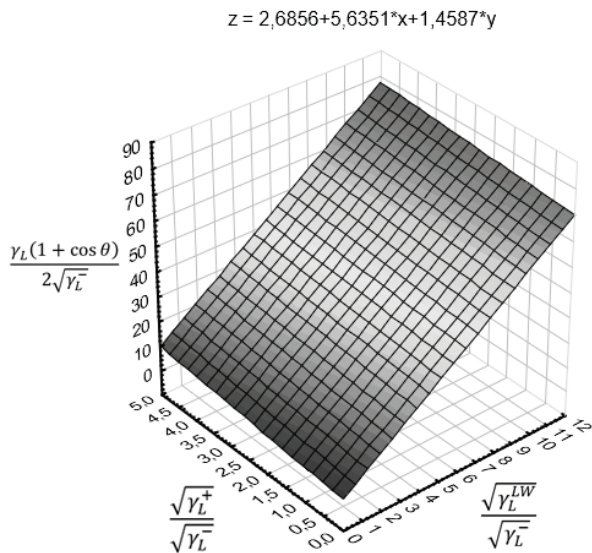


Рисунок 3 – График поверхности и уравнение плоскости для ВПЭТФ.

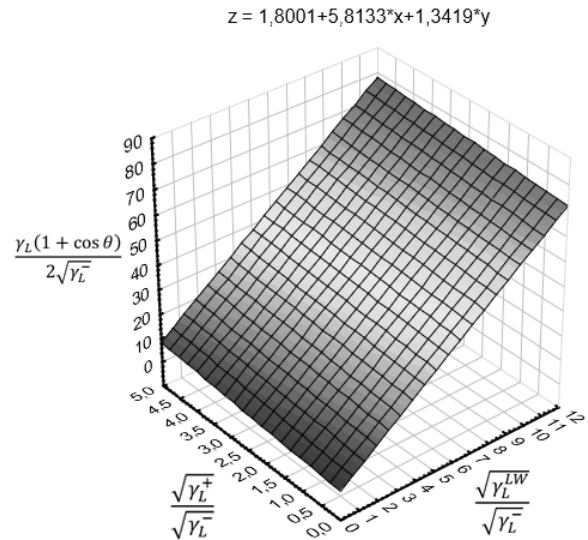


Рисунок 4 – График поверхности и уравнение плоскости для шлака ТЭС.

Для определения адгезии связующего к наполнителю целесообразно использовать термодинамическую работу адгезии [10]. Для расчета работы адгезии ВПЭТФ и шлаком ТЭС использовано уравнение (3):

$$W_a = 2 \left(\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} + \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} + \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \right) = 78,98 \text{ мДж/м}^2. \quad (6)$$

ВЫВОД

Полученное значение работы адгезии свидетельствуют об образовании относительно прочного адгезионного контакта между фазами разрабатываемого ПКМ, что обусловлено наличием как кислотных, так и основных групп на поверхности изучаемых материалов, что положительно влияет на адгезионную связь между компонентами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кинлок, Э. Адгезия и адгезивы. Наука и технология [Текст] / Э. Кинлок. – М. : Мир, 1991. – 484 с. – ISBN 5-03-002028-4.
2. Van Oss, C. J. The mechanism of phase separation of polymers in aqueous media – Apolar and polar systems [Текст] / C. J. Van Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good // Separation Sci. Technol. – 1989. – Vol. 24. – P. 13.
3. Нефедов, В. В. Композиционный строительный материал на основе полимерных и золошлаковых отходов [Текст] / В. В. Нефедов // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2016. – Вып. 2016-3(119). – С. 99–103.
4. Owens, D. K. Estimation of Surface Free Energy of Polymers [Текст] / D. K. Owens, R. C. Wendt // J. Appl. Polymer Sci. – 1969. – Vol. 13. – P. 17–40.
5. Van Oss, C. J. Additive and nonadditive surface tension components and the interpretation of contact angles [Текст] / C. J. Van Oss, R. J. Good, M. K. Chaudhury // Langmuir. – 1988. – № 4. – P. 884–891.
6. Van Oss, C. J. Estimation of the polar surface tension parameters of glycerol and formamide, for use in contact angle measurements on polar solids [Текст] / C. J. Van Oss, R. J. Good // J. Dispersion Science and technology. – 1990. – № 11. – P. 75–81.
7. Зимон, А. Д. Адгезия жидкости и смачивание [Текст] / А. Д. Зимон. – М. : Химия, 1974. – 414 с.
8. Нгуен Дык Ань. Поверхностные энергетические характеристики компонентов, составляющих адгезионные соединения полимерных композиций и металлов [Текст] : диссертация ... кандидата химических наук : 02.00.11 / Нгуен Дык Ань. – Казань, 2016. – 131 с.
9. On the Evaluation of the Acidity and Basicity Parameters of the Surface Free Energy of Polymers [Текст] / I. A. Starostina, N. V. Makhrova, O. V. Stoyanov, I. V. Aristov // Journal of Adhesion. – 2012. – V. 88. – P. 751–765.
10. Богданова, Ю. Г. Адгезия и ее роль в обеспечении прочности полимерных композитов [Текст] : учеб. пособ. / Ю. Г. Богданова. – М. : МГУ им. М. В. Ломаносова, 2010. – 68 с.

Получено 27.12.2016

В. В. НЕФЕДОВ, Н. М. ЗАЙЧЕНКО
ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОВЕРХНІ ВТОРИННОГО
ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ І ШЛАКУ ТЕС
ДОУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»

Анотація. Досліджено сумісність компонентів полімерного композиційного матеріалу, в якості яких використані вторинний поліетилентерефталат (ВПЕТФ), отриманий шляхом переробки ПЕТФ-тари, а також шлак теплових електростанцій. Визначено енергетичні характеристики поверхні за допомогою методики змочування поверхні досліджуваних матеріалів тестовими рідинами і знаходження крайових кутів змочування за методом лежачої краплі. За допомогою графічного методу, заснованого на рівнянні ван Осса-Чодері-Гуда, визначені складові вільної поверхневої енергії (СПЕ): Ліфшиця-ван дер-Ваальса, кислотний і основний параметри. Виконано розрахунок термодинамічної роботи адгезії між вищевказаними матеріалами.

Ключові слова: полімерний композиційний матеріал, адгезія, кислотно-основна взаємодія, кут зочування, вільна поверхнева енергія, теорія ван Осса-Чодері-Гуда.

VLADISLAV NEFEDOV, ZAICHENKO MYKOLA
ENERGY CHARACTERISTICS OF THE SURFACE OF POLYTHENE
TEREPHTHALTE AND SLAG OF TPS
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Abstract. It has been examined the compatibility of the components of polymeric composite material, where a secondary polythene (rPET) was used, obtained by processing of PET containers, as well as thermal power stations slag. The energy characteristics of the surface have been obtained by using the technique of wetting the surface of the materials by test liquids finding edge interfacial angles by laying drop method. Surface of free energy (SFE) of components identified (Lifshitz – van der Waals, acid and base parameters) were obtained by the graphical method based on the equation of van Oss-Chaudhury-Good. The thermodynamic work of adhesion between the above materials was calculated.

Key words: polymer composite material, adhesion, acid-base interaction, interfacial angle, surface free energy, van Oss-Chaudhury-Good theory.

Нефедов Владислав Васильевич – ассистент кафедры технологий строительных конструкций, изделий и материалов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: утилизация промышленных и твердых бытовых отходов, полимерные композиционные материалы.

Зайченко Николай Михайлович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологий строительных конструкций, изделий и материалов ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: высокопрочные и особо высокопрочные бетоны на основе модифицированных дисперсных компонентов бетона.

Нефедов Владислав Васильович – асистент кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: утилізація промислових і твердих побутових відходів, полімерні композиційні матеріали.

Зайченко Микола Михайлович – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри технологій будівельних конструкцій, виробів і матеріалів ДООУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: високоміцні і особливо високоміцні бетони на основі модифікованих дисперсних компонентів бетону.

Nefedov Vladislav – Assistant, Technologies of Building Structures, Products and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: recycling of industrial and municipal solid waste, polymer composite materials.

Zaichenko Mykola – D.Sc. (Eng.), Professor, the Head of Technologies of Building Structures, Products and Materials Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: high-strength and high-performance concretes based on modified fillers.